

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 41 35 664 A 1

⑯ Int. Cl. 5:

**C 09 D 191/00**

C 09 D 7/12

C 09 D 191/06

D 06 N 3/16

// C09K 3/18, C09D

127/18, 123/06

⑯ Aktenzeichen: P 41 35 664.0

⑯ Anmeldetag: 29. 10. 91

⑯ Offenlegungstag: 6. 5. 93

DE 41 35 664 A 1

⑯ Anmelder:

Dr. Th. Böhme KG Chem. Fabrik GmbH & Co., 8192  
Geretsried, DE

⑯ Vertreter:

Fehners, K., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., Pat.-Anw.,  
8000 München

⑯ Erfinder:

Balbach, Günter, Dr., 8190 Wolfratshausen, DE;  
Jung, Karl-Heinz, Dr., 8021 Icking, DE; Döcker, Horst,  
8192 Geretsried, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Beschichtungsmasse aus nachwachsenden Rohstoffen

⑯ Die Erfindung betrifft Beschichtungsmassen aus Basis nachwachsender Rohstoffe, wobei diese Beschichtungsmassen aus einer Kombination von Epoxidierungsprodukten von Estern ungesättigter Fettsäuren der Kettenlänge C<sub>8</sub> bis C<sub>22</sub> mit 2 bis 6 C-Atome enthaltenden mehrwertigen aliphatischen Alkoholen, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül enthalten und Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polyetherpolyolen, welche mindestens zwei freie Carbonsäuregruppen pro Molekül und in α,β-Stellung zu den freien Carbonsäuregruppen eine Doppelbindung enthalten und einem Hydrophobierungsmittel bestehen.

DE 41 35 664 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Beschichtungsmassen auf Basis nachwachsender Rohstoffe.

Im Rahmen der Entwicklung dieser Erfindung wurden nur solche Verfahren untersucht, bei denen weder die Verwendung organischer Lösungsmittel, noch die Verwendung von Wasser als Verarbeitungshilfsmittel erforderlich ist. Organische Lösungsmittel können aus Gründen des Umweltschutzes nicht mehr problemlos in die Atmosphäre abgegeben werden. Sie müssen in aufwendigen Verfahren aus der Abluft entfernt und wieder aufbereitet werden. Aufgrund der hohen Verdampfungswärme des Wassers ist für seine Verdampfung bei Beschichtungsprozessen ein hoher Energieaufwand zu treiben.

Für Beschichtungsprozesse eignen sich besonders solche Massen, welche nur die Bestandteile der späteren Beschichtung enthalten, bei Raumtemperatur dickflüssig oder pastös sind und durch eine kurze Wärmebehandlung so verfestigt werden können, daß sie nach dem Abkühlen keine klebrige Oberfläche mehr besitzen und mechanisch ausreichend stabil für die weitere Handhabung sind.

Die bekanntesten Produkte aus Beschichtungsmassen auf Basis nachwachsender Rohstoffe sind die als Linoleum bezeichneten Fußbodenbeläge. Diese Beschichtungen können nur mit einem großen technischen Aufwand und mit verfahrensbedingt begrenzten Kapazitäten hergestellt werden. Die Beschreibung der Herstellung bei Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 12 (1976), Seite 24 ff spricht für sich. Eine kontinuierliche Beschichtung von Rolle auf Rolle ist aufgrund der langen "Reifezeit" der fertigen Beschichtung nicht möglich.

Für heute bestehende Beschichtungsanlagen zur kontinuierlichen Herstellung von bahnförmigen Beschichtungen müssen folgende Forderungen erfüllt werden:

Vor der Beschichtung muß die Masse bei Raumtemperatur eine hochviskose Flüssigkeit oder eine streichfähige Paste sein. Diese Konsistenz soll sich bei Raumtemperatur in den ersten Stunden nach dem Mischen nicht oder nur wenig ändern. Die Verfestigung soll bei Temperaturen nicht über 200°C in maximal 5 Minuten erfolgen, um eine kontinuierliche Beschichtung mit Durchlaufheizkanal zu ermöglichen. Die Beschichtung soll nach einer Passage über Kühlwalzen rollbar sein und darf deshalb keine Oberflächenklebrigkeit mehr aufweisen.

Die Beschichtung soll elastisch, abriebfest und hydrolysebeständig sein.

Massen, die zur Verarbeitung flüssig, danach fest sind, bestehen meist aus mindestens 2 Komponenten, die bei der Verarbeitung chemisch miteinander reagieren.

Die DE-OS 22 41 535 beschreibt Massen, die einige dieser Forderungen erfüllen, jedoch nicht alle. Nach dieser Druckschrift werden natürliche Öle, welche ungesättigte Fettsäuren enthalten, an den vorhandenen Doppelbindungen epoxidiert und die entstehenden flüssigen Folgeprodukte durch vernetzende Substanzen in elastische Schichten überführt.

Als Vernetzer dienen Verbindungen, die einen oder mehrere aliphatische Reste der Kettenlänge C<sub>8</sub> bis C<sub>22</sub>, sowie wenigstens zwei freie Carboxylgruppen im Molekül enthalten.

Soweit es sich bei diesen Vernetzern um Substanzen mit normalen aliphatischen Carbonsäuregruppen han-

delt, z. B. die Zitronensäureteilester, können sie die Forderung nicht erfüllen, daß sie nach den genannten kurzen Aufheizzeiten auf kontinuierlich arbeitenden Beschichtungsanlagen schon klebefrei sind. Nach Beispiel 1 der DE-OS 22 41 535 erhält man mit Monoethylhexyl-Zitronensäureester zwar in 2,5 Min bei 150°C eine Aushärtung der Beschichtung, die Oberfläche ist aber für eine kontinuierliche Arbeitsweise zu klebrig.

Zitronensäureester, also Monoalkylester der Zitronensäure oder Polyzitronensäure mit höheren Alkoholen der Kettenlänge C<sub>8</sub> bis C<sub>22</sub>, sind aufgrund des Herstellungsverfahrens sehr teure Substanzen.

In dieser Druckschrift wird als weitere Substanzklasse die der Umsetzungsprodukte von Anhydriden von ungesättigten oder aromatischen Polycarbonsäuren mit Di- und Polyhydroxyverbindungen der Kettenlänge C<sub>8</sub> bis C<sub>22</sub> genannt. Diese Verbindungen sind bei Raumtemperatur fest.

Somit müssen sie nach der Herstellung einer teuren Aufbereitung unterzogen werden (Granulieren, mahlen oder sprühen aus der Schmelze und sieben). Die Verarbeitung muß bei höheren Temperaturen aus der Schmelze erfolgen oder der Vernetzer muß im Heizprozeß aufgeschmolzen werden, was diesen natürlich verlängert. Neben dem zusätzlichen Energieverbrauch erfordert das Beschichten mit Massen, deren Verarbeitungstemperatur deutlich über der Raumtemperatur liegt, aufwendige Beschichtungsvorrichtungen. Ein wirtschaftliches Hindernis für den Einsatz der zuletzt genannten Vernetzer ist die Tatsache, daß keine Verbindung, welche die beschriebene chemische Struktur aufweist, im Altstoffverzeichnis zum Chemikaliengesetz der europäischen Gemeinschaft genannt ist. Dies bedeutet, daß solche Vernetzer in einer industriellen Fertigung nur nach einem langwierigen und teuren Anmeldungsverfahren eingesetzt werden können.

Die EP 01 74 042 beschreibt 2-Komponentensysteme, welche nach der Beschreibung der Verarbeitung für die üblichen Anlage zur Linoleumherstellung mit allen ihren Nachteilen (lange Heizzeiten und damit beschränkte Kapazitäten) geeignet sind. Sie eignen sich nicht für gängige Streichmaschinen. Die Komponenten A und B werden nämlich bei 60–150°C gemischt und verarbeitet und das Erhitzen nach der Beschichtung dauert einige Stunden oder Tage.

Als Komponente A werden "Reaktionsprodukte eines epoxidierten Fettsäureesters eines mehrwertigen Alkohols und einer einwertigen Carbonsäure" verwendet, die Komponente B besteht aus einem "carbonsäuremodifizierten Fettsäureester eines mehrwertigen Alkohols", wobei die Komponente A in einem Zeit- und Energie-aufwendigen Veresterungsverfahren hergestellt werden muß.

Die carbonsäuremodifizierten Fettsäureester sind reaktionsträge Verbindungen, insbesondere soweit sie normale aliphatische Carboxylgruppen enthalten. Daraus resultieren die langen Reaktionszeiten.

Die in der EP 01 74 042 beschriebenen carboxylgruppenhaltigen Ester, Reaktionsprodukte eines hydroxyfunktionellen Fettsäureesters eines mehrwertigen Alkohols und einer mehrwertigen Carbonsäure oder eines Anhydrids hiervon, können Doppelbindungen in  $\alpha,\beta$ -Stellung zur Carboxylgruppe enthalten und sind reaktionsfähiger. Trotzdem zeigen sie aufgrund des hohen Molekulargewichts eine überraschend langsame Reaktion mit den Epoxidgruppen der Komponente A. Dazu trägt noch bei, daß die Carboxylgruppen nicht am Kettenende sitzen, sondern an einer innermolekularen Ver-

zweigung. Auch für diese Verbindungsklasse gilt, daß keine Reaktionsprodukte hydroxyl-funktioneller Fett-säureester eines mehrwertigen Alkohols und einer un-  
gesättigten mehrwertigen Carbonsäure oder eine Anhy-  
drids im Altstoffverzeichnis der europäischen Gemein-  
schaft gefunden werden konnten. Die ebenfalls als  
Komponente B beschriebenen Diels-Alder-Addukte un-  
gesättigter Dicarbonsäuren mit den ungesättigten Fett-  
säuren in natürlichen Ölen besitzen in  $\alpha, \beta$ -Stellung zu  
den freien Carboxylgruppen keine Doppelbindung  
mehr und sind schon aus diesem Grund zu reaktionsträ-  
ge für eine kontinuierliche Beschichtung.

Im Rahmen der Entwicklung der vorliegenden Erfin-  
dung wurde nun überraschenderweise festgestellt, daß  
Massen formuliert werden können, welche alle eingangs  
geforderten Eigenschaften für Beschichtungsmassen  
besitzen und aus einfach zugänglichen, preiswerten  
Rohstoffen in einfachen chemischen Reaktionen her-  
stellbar sind.

Die Erfindung verwendet ein höchstens geringfügig  
von den stöchiometrischen Verhältnissen abweichendes  
Gemisch von epoxidierten natürlichen Ölen (z. B. epoxi-  
diertes Sojaöl oder epoxidiertes Leinöl) als eine Kom-  
ponente der Beschichtungsmasse und Umsetzungspro-  
dukte von Anhydriden von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbon-  
säuren mit Polyetherglykolen als die andere. Mit diesen  
Massen konnten alle Forderungen mit Ausnahme der  
Hydrolysebeständigkeit erfüllt werden. Durch Zusatz  
von geeigneten Hydrophobiermitteln, z. B. hydropho-  
ben Wachsen oder Metallstearaten konnte eine ausrei-  
chende Hydrolysefestigkeit erreicht werden.

Demgemäß bestehen die erfundungsgemäßen Be-  
schichtungsmassen also aus einer Kombination von drei  
Komponenten a) bis c), welche wie folgt zu definieren  
sind:

- a) Epoxidierungsprodukte von Estern ungesättigter  
Fettsäuren der Kettenlänge C<sub>8</sub> bis C<sub>22</sub> mit 2–6  
C-Atome enthaltenden mehrwertigen aliphati-  
schen Alkoholen, die im Durchschnitt mehr als eine  
Epoxidgruppe pro Molekül enthalten.
- b) Teilester von Polycarbonsäuren mit Polyether-  
polyolen, welche mindestens zwei freie Carbonsäu-  
regruppen pro Molekül und in  $\alpha, \beta$ -Stellung zu den  
freien Carboxylgruppen eine Doppelbindung ent-  
halten.
- c) ein Hydrophobierungsmittel,

wobei die Komponenten a) und b) im Molverhältnis  
0,8 : 1 bis 1 : 1,2 vermischt werden.

Als Hydrophobierungsmittel eignen sich z. B. Calci-  
umstearat, Aluminiumstearat, Polyethylenwachs oder  
Fischer-Tropsch-Hartparaffin.

Diesen Beschichtungsmassen können die üblichen  
Zusatzstoffe wie Füllstoffe und Pigmente beigegeben  
werden. Nach dem Mischen entstehen zähflüssige Pa-  
sten, welche mit den bekannten Auftragsvorrichtungen  
auf flächige Substrate aufgebracht werden können. Je  
nach Formulierung benötigt man 3 bis 5 Minuten bei  
Temperaturen um 180°C, um eine mechanisch ausrei-  
chend verfestigte und an ihrer Oberfläche klebfreie Be-  
schichtung zu erzeugen.

#### Beispiel 1

Herstellung eines erfundungsgemäßen Teilesters der  
Maleinsäure

4,62 g (0,3 Mol) Dipropylenglykol und 59,38 g (0,6  
Mol) Maleinsäureanhydrid werden in einem Kolben mit  
Rückflußkühler gemischt und unter Stickstoff während  
1 bis 2 Stunden auf 100°C geheizt. Die Reaktion der  
beiden Stoffe ist exotherm und zeigt sich in einem be-  
schleunigten Temperaturanstieg. Dadurch kann die  
Temperatur des Reaktionsgemisches kurzfristig über  
100°C steigen. Ggf. muß gekühlt werden. Die Tempe-  
ratur soll 150°C nicht übersteigen. Nachdem die exo-  
therme Reaktion abgeschlossen ist, wird bei 100°C ge-  
rührt, bis eine entnommene Probe eine Säurezahl zwi-  
schen 330 und 340 zeigt.

Die anderen Halbester werden analog zu dieser Vor-  
schrift aus den entsprechenden Polyolen und Säureanh-  
ydriden hergestellt.

#### Beispiel 2

Herstellung einer Rückseiten-Beschichtung für einen  
Tufting-Fußboden

Durch Rühren wurde folgende Mischung bei Zim-  
mertemperatur hergestellt:

- 25 18,1 epoxidiertes Leinöl
- 16,— des im Beispiel 1 beschriebenen Halbesters aus  
Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol
- 2,— pyrogene Kieselsäure
- 3,— Calciumstearat
- 30 5,— Kaolin

Es entstand eine hochviskose Masse, welche in einer  
Rührapparatur im Vakuum entgast wurde.

Mit dieser Masse wurde mittels einer Rakelstreichen-  
vorrichtung eine Beschichtung von 1 mm Dicke auf die  
Rückseite eines Tufting-Fußbodenmaterials aufge-  
bracht. In einem Umluftofen wurde 5 min auf 160°C  
erhitzt. Danach war die Beschichtung fest und zeigte  
eine klebfreie Oberfläche.

#### Beispiel 3

Aufbau eines linoleumähnlichen Materials

45 Auf ein handelsübliches, für Polyurethanbeschichtun-  
gen geeignetes Trennpapier wurde folgende Mischung  
1 mm dick aufgesprühten.

#### Masse 1

- 50 18,1 epoxidiertes Leinöl
- 16,— des im Beispiel 1 beschriebenen Halbesters aus  
Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol
- 2,— pyrogene Kieselsäure
- 3,— Calciumstearat
- 55 5,— Kaolin

60 Diese Beschichtung wurde 4 min in einem Labor-  
spannrahmen mit Umluft von 150°C verfestigt. Nach  
dem Abkühlen wurde auf diese Schicht 1 mm folgender  
Mischung gestrichen:

#### Masse 2

- 65 20,— epoxidiertes Leinöl
- 31,5 eines Halbesters von Maleinsäure mit Polypropylenglykol (Molekulargewicht 420), hergestellt nach der  
im Beispiel 1 beschriebenen Methode

2.— pyrogene Kieselsäure

4.— Calciumstearat

10.— Kaolin

In diese Masse wurde ein Glasfaservlies von 0,37 mm Dicke und 80 g/m<sup>2</sup> Flächengewicht kaschiert und mit einer Walze angedrückt. Die Masse drang dabei in das Vlies ein. Diese Beschichtung wurde auf einem Laborspannrahmen mit Umluft 5 min bei einer Temperatur von 150°C verfestigt. Nach dem Abkühlen wurde auf dieses Muster 0,5 mm Masse 1 aufgestrichen und dann — wie bereits beschrieben — 3 min bei 180°C verfestigt. Nach dem Abkühlen wird das gesamte Material vom Trennpapier abgezogen.

Die Oberflächen waren nach jedem Behandlungsschritt und nach dem Abziehen vom Papier vollkommen trocken und rollfähig. Trotzdem durchlief die Beschichtung nach der Herstellung eine Art Reifeprozess, bei dem die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Elastizität, besser wurden und die Haftung der einzelnen Schichten aufeinander zunahm. Diese Reifung benötigt keinen Luftsauerstoff, kann also auch bei einer gerollten Ware ablaufen.

## Patentansprüche

5

1. Beschichtungsmassen, bestehend aus einer Kombination von

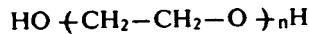
- a) Epoxidierungsprodukten von Estern ungesättigter Fettsäuren der Kettenlänge C<sub>8</sub> bis 30 C<sub>22</sub> mit 2 bis 6 C-Atomen enthaltenden mehrwertigen aliphatischen Alkoholen, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül enthalten und
- b) Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polyetherpolyolen, welche mindestens zwei freie Carbonsäuregruppen pro Molekül und in α,β-Stellung zu den freien Carbonsäuregruppen eine Doppelbindung enthalten und
- c) einem Hydrophobierungsmittel,

wobei die Komponenten nach a) und b) im Molverhältnis 0,8:1 bis 1:1,2 verwendet werden und der Zusatz von Hydrophobierungsmitteln 2 bis 14 Gewichtsprozent der Beschichtung beträgt.

2. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) ein Epoxidierungsprodukt eines natürlichen ungesättigten Fettes oder Öles ist.

3. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) aus 50 Epoxidierungsprodukten besteht, die im Durchschnitt mehr als 1,5 Epoxidgruppen pro Molekül enthalten.

4. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) aus Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polyethylen-glykolen der allgemeinen Formel



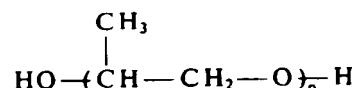
60

mit n = 2—10

besteht, welche noch mindestens zwei freie Carbonsäuregruppen enthalten, in deren α,β-Stellung eine Doppelbindung liegt.

5. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) aus Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polypropy-

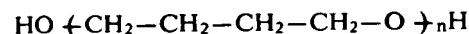
lenglykolen der allgemeinen Formel



mit n = 2—10

besteht, welche noch mindestens zwei freie Carbonsäuregruppen enthalten, in deren α,β-Stellung eine Doppelbindung liegt.

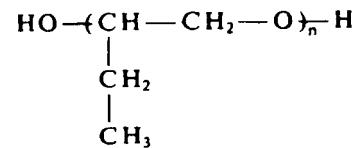
6. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) aus Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polytetramethylenglykolethern der allgemeinen Formel



mit n = 2—10

besteht, welche noch mindestens zwei freie Carbonsäuregruppen enthalten, in deren α,β-Stellung eine Doppelbindung liegt.

7. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) aus Teilestern von Polybutylenglykolen der allgemeinen Formel



mit n = 2—10

besteht, welche noch mindestens zwei freie Carbonsäuregruppen enthalten, in deren α,β-Stellung eine Doppelbindung liegt.

8. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 7, bei denen als Polycarbonsäure für die Herstellung der Komponente b) Maleinsäure verwendet wird.

9. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 7, bei denen als Polycarbonsäure für die Herstellung der Komponente b) Phthalsäure verwendet wird.

10. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 9, bei der als Hydrophobierungsmittel 6 bis 10 Gewichtsprozent von Stearaten zwei-, drei- und vierwertiger Metalle zugesetzt werden.

11. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 9, bei der als Hydrophobierungsmittel 2—8 Gewichtsprozent Siliconöl zugesetzt wird.

12. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 9, bei der als Hydrophobierungsmittel 6 bis 10 Gewichtsprozent Polyethylenwachs zugesetzt wird.

13. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 9, bei der als Hydrophobierungsmittel 6 bis 10 Gewichtsprozent Fischer-Tropsch-Hartparaffin zugesetzt wird.

14. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 9, bei der als Hydrophobierungsmittel 6 bis 10 Gewichtsprozent tierische Wachse zugesetzt werden.

15. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 9, bei der als Hydrophobierungsmittel 6 bis 10 Gewichtsprozent pflanzliche Wachse zugesetzt werden.

16. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 9, bei der als Hydrophobierungsmittel 6 bis 10 Gewichts-

prozent Mineralwachse zugesetzt werden.  
17. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 9, bei  
der als Hydrophobierungsmittel 4 bis 10 Gewichts-  
prozent Polytetrafluorethylenpulver zugesetzt  
wird. 5  
18. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 9, bei  
der als Hydrophobierungsmittel 6 bis 12 Gewichts-  
prozent siliconisierte Kieselsäure zugesetzt wird.  
19. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 18 zur  
Beschichtung von textilen Flächengebilden. 10

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ **Patentschrift**  
⑯ **DE 41 35 664 C 2**

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 09 D 191/00**  
C 09 D 7/12  
C 09 D 191/06  
D 06 N 3/16

⑯ Aktenzeichen: P 41 35 664.0-43  
⑯ Anmeldetag: 29. 10. 91  
⑯ Offenlegungstag: 6. 5. 93  
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 26. 10. 95

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Dr. Th. Böhme KG Chem. Fabrik GmbH & Co., 82538  
Geretsried, DE

⑯ Vertreter:

Fehners, K., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., Pat.-Anw.,  
80687 München

⑯ Erfinder:

Balbach, Günter, Dr., 8190 Wolfratshausen, DE;  
Jung, Karl-Heinz, Dr., 8021 Icking, DE; Döcker, Horst,  
8192 Geretsried, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 22 41 535 A1  
EP 01 74 042 A1

⑯ Beschichtungsmasse aus nachwachsenden Rohstoffen

DE 41 35 664 C 2

DE 41 35 664 C 2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Beschichtungsmassen auf Basis nachwachsender Rohstoffe.

Im Rahmen der Entwicklung dieser Erfindung wurden nur solche Verfahren untersucht, bei denen weder die Verwendung organischer Lösungsmittel, noch die Verwendung von Wasser als Verarbeitungshilfsmittel erforderlich ist. Organische Lösungsmittel können aus Gründen des Umweltschutzes nicht mehr problemlos in die Atmosphäre abgegeben werden. Sie müssen in aufwendigen Verfahren aus der Abluft entfernt und wieder aufbereitet werden. Aufgrund der hohen Verdampfungswärme des Wassers ist für seine Verdampfung bei Beschichtungsprozessen ein hoher Energieaufwand zu treiben.

Für Beschichtungsprozesse eignen sich besonders solche Massen, welche nur die Bestandteile der späteren Beschichtung enthalten, bei Raumtemperatur dickflüssig oder pastös sind und durch eine kurze Wärmebehandlung so verfestigt werden können, daß sie nach dem Abkühlen keine klebrige Oberfläche mehr besitzen und mechanisch ausreichend stabil für die weitere Handhabung sind.

Die bekanntesten Produkte aus Beschichtungsmassen auf Basis nachwachsender Rohstoffe sind die als Linoleum bezeichneten Fußbodenbeläge. Diese Beschichtungen können nur mit einem großen technischen Aufwand und mit verfahrensbedingt begrenzten Kapazitäten hergestellt werden. Die Beschreibung der Herstellung bei Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 12 (1976), Seite 24 ff. spricht für sich. Eine kontinuierliche Beschichtung von Rolle auf Rolle ist aufgrund der langen "Reifezeit" der fertigen Beschichtung nicht möglich.

Für heute bestehende Beschichtungsanlagen zur kontinuierlichen Herstellung von bahnenförmigen Beschichtungen müssen folgende Forderungen erfüllt werden:

Vor der Beschichtung muß die Masse bei Raumtemperatur eine hochviskose Flüssigkeit oder eine streichfähige Paste sein. Diese Konsistenz soll sich bei Raumtemperatur in den ersten Stunden nach dem Mischen nicht oder nur wenig ändern. Die Verfestigung soll bei Temperaturen nicht über 200°C in maximal 5 Minuten erfolgen, um eine kontinuierliche Beschichtung mit Durchlaufheizkanal zu ermöglichen. Die Beschichtung soll nach einer Passage über Kühlwalzen rollbar sein und darf deshalb keine Oberflächenklebrigkeit mehr aufweisen.

Die Beschichtung soll elastisch, abriebfest und hydrolysebeständig sein.

Massen, die zur Verarbeitung flüssig, danach fest sind, bestehen meist aus mindestens 2 Komponenten, die bei der Verarbeitung chemisch miteinander reagieren.

Die DE-OS 22 41 535 beschreibt Massen, die einige dieser Forderungen erfüllen, jedoch nicht alle. Nach dieser Druckschrift werden natürliche Öle, welche ungesättigte Fettsäuren enthalten, an den vorhandenen Doppelbindungen epoxidiert und die entstehenden flüssigen Folgeprodukte durch vernetzende Substanzen in elastische Schichten überführt.

Als Vernetzer dienen Verbindungen, die einen oder mehrere aliphatische Reste der Kettenlänge C<sub>8</sub> bis C<sub>22</sub>, sowie wenigstens zwei freie Carboxylgruppen im Molekül enthalten.

Soweit es sich bei diesen Vernetzern um Substanzen mit normalen aliphatischen Carbonsäuregruppen han-

delt, z. B. die Zitronensäureteilester, können sie die Forderung nicht erfüllen, daß sie nach den genannten kurzen Aufheizzeiten auf kontinuierlich arbeitenden Beschichtungsanlagen schon klebfrei sind. Nach Beispiel 1 5 der DE-OS 22 41 535 erhält man mit Monoethylhexyl-Zitronensäureester zwar in 2,5 Min bei 150°C eine Aushärtung der Beschichtung, die Oberfläche ist aber für eine kontinuierliche Arbeitsweise zu klebrig.

Zitronensäureester, also Monoalkylester der Zitronensäure oder Polyzitronensäure mit höheren Alkoholen der Kettenlänge C<sub>8</sub> bis C<sub>22</sub>, sind aufgrund des Herstellungsverfahrens sehr teure Substanzen.

In dieser Druckschrift wird als weitere Substanzklasse die der Umsetzungsprodukte von Anhydriden von ungesättigten oder aromatischen Polycarbonsäuren mit Di- und Polyhydroxyverbindungen der Kettenlänge C<sub>8</sub> bis C<sub>22</sub> genannt. Diese Verbindungen sind bei Raumtemperatur fest.

Somit müssen sie nach der Herstellung einer teuren 20 Aufbereitung unterzogen werden (Granulieren, mahlen oder sprühen aus der Schmelze und sieben). Die Verarbeitung muß bei höheren Temperaturen aus der Schmelze erfolgen oder der Vernetzer muß im Heizprozeß aufgeschmolzen werden, was diesen natürlich verlängert. Neben dem zusätzlichen Energieverbrauch erfordert das Beschichten mit Massen, deren Verarbeitungstemperatur deutlich über der Raumtemperatur liegt, aufwendige Beschichtungsvorrichtungen. Ein wirtschaftliches Hindernis für den Einsatz der zuletzt genannten Vernetzer ist die Tatsache, daß keine Verbindung, welche die beschriebene chemische Struktur aufweist, im Altstoffverzeichnis zum Chemikaliengesetz der europäischen Gemeinschaft genannt ist. Dies bedeutet, daß solche Vernetzer in einer industriellen Fertigung nur nach einem langwierigen und teuren Anmeldungsverfahren eingesetzt werden können.

Die EP 01 74 042 beschreibt 2-Komponentensysteme, welche nach der Beschreibung der Verarbeitung für die übliche Anlage zur Linoleumherstellung mit allen ihren 40 Nachteilen (lange Heizzeiten und damit beschränkte Kapazitäten) geeignet sind. Sie eignen sich nicht für gängige Streichmaschinen. Die Komponenten A und B werden nämlich bei 60–150°C gemischt und verarbeitet und das Erhitzen nach der Beschichtung dauert einige Stunden oder Tage.

Als Komponente A werden "Reaktionsprodukte eines epoxidierten Fettsäureesters eines mehrwertigen Alkohols und einer einwertigen Carbonsäure" verwendet, die Komponente B besteht aus einem "carbonsäuremodifizierten Fettsäureester eines mehrwertigen Alkohols", wobei die Komponente A in einem zeit- und energieaufwendigen Veresterungsverfahren hergestellt werden muß.

Die carbonsäuremodifizierten Fettsäureester sind reaktionsträge Verbindungen, insbesondere soweit sie normale aliphatische Carboxylgruppen enthalten. Daraus resultieren die langen Reaktionszeiten.

Die in der EP 01 74 042 beschriebenen carboxylgruppenhaltigen Ester, Reaktionsprodukte eines hydroxyfunktionellen Fettsäureesters eines mehrwertigen Alkohols und einer mehrwertigen Carbonsäure oder eines Anhydrids hiervon, können Doppelbindungen in  $\alpha,\beta$ -Stellung zur Carboxylgruppe enthalten und sind reaktionsfähiger. Trotzdem zeigen sie aufgrund des hohen Molekulargewichts eine überraschend langsame Reaktion mit den Epoxidgruppen der Komponente A. Dazu trägt noch bei, daß die Carboxylgruppen nicht am Kettenende sitzen, sondern an einer innermolekularen Ver-

zweigung. Auch für diese Verbindungsklasse gilt, daß keine Reaktionsprodukte hydroxyl-funktioneller Fett-säureester eines mehrwertigen Alkohols und einer un-  
gesättigten mehrwertigen Carbonsäure oder eines An-  
hydrids im Altstoffverzeichnis der europäischen Ge-  
meinschaft gefunden werden konnten. Die ebenfalls als  
Komponente B beschriebenen Diels-Alder-Addukte un-  
gesättigter Dicarbonsäuren mit den ungesättigten Fett-  
säuren in natürlichen Ölen besitzen in  $\alpha,\beta$ -Stellung zu  
den freien Carboxylgruppen keine Doppelbindung  
mehr und sind schon aus diesem Grund zu reaktionsträ-  
ge für eine kontinuierliche Beschichtung.

Im Rahmen der Entwicklung der vorliegenden Erfin-  
dung wurde nun überraschenderweise festgestellt, daß  
Massen formuliert werden können, welche alle eingangs  
geforderten Eigenschaften für Beschichtungsmassen  
besitzen und aus einfach zugänglichen, preiswerten  
Rohstoffen in einfachen chemischen Reaktionen her-  
stellbar sind.

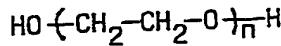
Die Erfindung verwendet ein höchstens geringfügig  
von den stöchiometrischen Verhältnissen abweichendes  
Gemisch von epoxidierten natürlichen Ölen (z. B. epoxi-  
diertes Sojaöl oder epoxidiertes Leinöl) als eine Kom-  
ponente der Beschichtungsmasse und Umsetzungspro-  
dukte von Anhydriden von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbon-  
säuren mit Polyetherglykolen als die andere. Mit diesen  
Massen konnten alle Forderungen mit Ausnahme der  
Hydrolysebeständigkeit erfüllt werden. Durch Zusatz  
von geeigneten Hydrophobiermitteln, z. B. hydropho-  
ben Wachsen oder Metallstearaten konnte eine ausrei-  
chende Hydrolysefestigkeit erreicht werden.

Demgemäß bestehen die erfundungsgemäßen Be-  
schichtungsmassen also aus einer Kombination von drei  
Komponenten a) bis c), welche wie folgt zu definieren  
sind:

a) Epoxidierungsprodukte von Estern ungesättigter  
Fettsäuren der Kettenlänge  $C_8$  bis  $C_{22}$  mit 2-6  
C-Atome enthaltenden mehrwertigen aliphati-  
schen Alkoholen, die im Durchschnitt mehr als eine  
Epoxidgruppe pro Molekül enthalten.

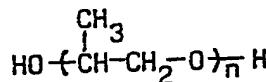
b) Teilester von Polycarbonsäuren mit Polyether-  
polyolen, welche mindestens zwei freie Carbonsäu-  
rengruppen pro Molekül und in  $\alpha,\beta$ -Stellung zu den  
freien Carboxylgruppen eine Doppelbindung ent-  
halten, ausgewählt unter

(i) Teilester von Polycarbonsäuren mit Poly-  
ethylenglykolen der allgemeinen Formel



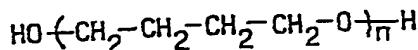
mit  $n = 2-10$ ,

(ii) Teilester von Polycarbonsäuren mit Poly-  
propylenglykolen der allgemeinen Formel



mit  $n = 2-10$ ,

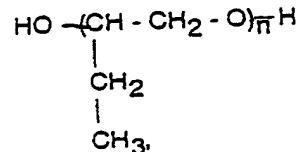
(iii) Teilester von Polycarbonsäuren mit Poly-  
tetramethyleglykolethern der allgemeinen  
Formel



mit  $n = 2-10$ ,

sowie

(iv) Teilester von Polybutylenglykolen der  
allgemeinen Formel



mit  $n = 2-10$ ,

und

c) einem Hydrophobierungsmittel,

wobei das Gemisch der Komponenten nach a) und b)  
stöchiometrisch oder geringfügig von den stöchiometri-  
schen Verhältnissen abweichend verwendet wird und  
der Zusatz von Hydrophobierungsmitteln 2 bis 14 Ge-  
wichtsprozent der Beschichtung beträgt.

Als Hydrophobierungsmittel eignen sich z. B. Calci-  
umstearat, Aluminiumstearat, Polyethylenwachs oder  
Fischer-Tropsch-Hartparaffin.

Diesen Beschichtungsmassen können die üblichen  
Zusatzstoffe wie Füllstoffe und Pigmente beigegeben  
werden. Nach dem Mischen entstehen zähflüssige Pa-  
sten, welche mit den bekannten Auftragsvorrichtungen  
auf flächige Substrate aufgebracht werden können. Je  
nach Formulierung benötigt man 3 bis 5 Minuten bei  
Temperaturen um  $180^\circ C$ , um eine mechanisch ausrei-  
chend verfestigte und an ihrer Oberfläche klebfreie Be-  
schichtung zu erzeugen.

### Beispiel 1

Herstellung eines erfundungsgemäßen Teilesters der  
Maleinsäure

4,62 g (0,3 Mol) Dipropylenglykol und 59,38 g (0,6  
Mol) Maleinsäureanhydrid werden in einem Kolben mit  
Rückflußkühler gemischt und unter Stickstoff während  
1 bis 2 Stunden auf  $100^\circ C$  geheizt. Die Reaktion der  
beiden Stoffe ist exotherm und zeigt sich in einem be-  
schleunigten Temperaturanstieg. Dadurch kann die  
Temperatur des Reaktionsgemisches kurzfristig über  
 $100^\circ C$  steigen. Ggf. muß gekühlt werden. Die Tempe-  
ratur soll  $150^\circ C$  nicht übersteigen. Nachdem die exo-  
therme Reaktion abgeschlossen ist, wird bei  $100^\circ C$  ge-  
räumt, bis eine entnommene Probe eine Säurezahl zwi-  
schen 330 und 340 zeigt.

Die anderen Halbester werden analog zu dieser Vor-  
schrift aus den entsprechenden Polyolen und Säureanh-  
ydriden hergestellt.

### Beispiel 2

Herstellung einer Rückseiten-Beschichtung für einen  
Tufting-Fußboden

Durch Rühren wurde folgende Mischung bei Zim-

mertemperatur hergestellt:

18,1 epoxidiertes Leinöl  
 16,— des im Beispiel 1 beschriebenen Halbesters aus Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol  
 2,— pyogene Kieselsäure  
 3,— Calciumstearat  
 5,— Kaolin

Es entstand eine hochviskose Masse, welche in einer 10 Rührapparatur im Vakuum entgast wurde.

Mit dieser Masse wurde mittels einer Rakelstreichvorrichtung eine Beschichtung von 1 mm Dicke auf die Rückseite eines Tufting-Fußbodenmaterials aufgebracht. In einem Umluftofen wurde 5 min auf 160°C 15 erhitzt. Danach war die Beschichtung fest und zeigte eine klebfreie Oberfläche.

### Beispiel 3

#### Aufbau eines linoleumähnlichen Materials

Auf ein handelsübliches, für Polyurethanbeschichtungen geeignetes Trennpapier wurde folgende Mischung 1 mm dick aufgestrichen.

#### Masse 1

18,1 epoxidiertes Leinöl  
 16,— des im Beispiel 1 beschriebenen Halbesters aus 30 Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol  
 2,— pyogene Kieselsäure  
 3,— Calciumstearat  
 5,— Kaolin

Diese Beschichtung wurde 4 min in einem Labor- 35 spannrahmen mit Umluft von 150°C verfestigt. Nach dem Abkühlen wurde auf diese Schicht 1 mm folgender Mischung gestrichen:

#### Masse 2

20,— epoxidiertes Leinöl  
 31,5 eines Halbesters von Maleinsäure mit Polypropylenglykol (Molekulargewicht 420), hergestellt nach der 45 im Beispiel 1 beschriebenen Methode  
 2,— pyogene Kieselsäure  
 4,— Calciumstearat  
 10,— Kaolin

In diese Masse wurde ein Glasfaservlies von 0,37 mm 50 Dicke und 80 g/m<sup>2</sup> Flächengewicht kaschiert und mit einer Walze angedrückt. Die Masse drang dabei in das Vlies ein. Diese Beschichtung wurde auf einem Labor- spannrahmen mit Umluft 5 min bei einer Temperatur von 150°C verfestigt. Nach dem Abkühlen wurde auf dieses Muster 0,5 mm Masse 1 aufgestrichen und dann — wie bereits beschrieben — 3 min bei 180°C verfestigt. Nach dem Abkühlen wird das gesamte Material vom Trennpapier abgezogen.

Die Oberflächen waren nach jedem Behandlungsschritt und nach dem Abziehen vom Papier vollkommen trocken und rollfähig. Trotzdem durchlief die Beschichtung nach der Herstellung eine Art Reifeprozess, bei dem die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Elastizität, besser wurden und die Haftung der einzelnen Schichten aufeinander zunahm. Diese Reifung benötigt keinen Luftsauerstoff, kann also auch bei einer

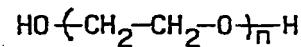
gerollten Ware ablaufen.

### Patentansprüche

#### 1. Beschichtungsmassen, bestehend aus einer Kombination von

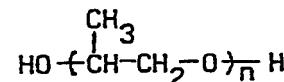
a) Epoxidierungsprodukten von Estern ungesättigter Fettsäuren der Kettenlänge C<sub>8</sub> bis C<sub>22</sub> mit 2 bis 6 C-Atomen enthaltenden mehrwertigen aliphatischen Alkoholen, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül enthalten und  
 b) Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polyetherpolyolen, welche mindestens zwei freie Carbonsäuregruppen pro Molekül und in α,β-Stellung zu den freien Carbonsäuregruppen eine Doppelbindung enthalten, ausgewählt unter

(i) Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polyethylenglykolen der allgemeinen Formel



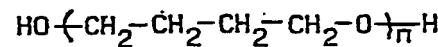
mit n = 2—10,

(ii) Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polypropylenglykolen der allgemeinen Formel



mit n = 2—10,

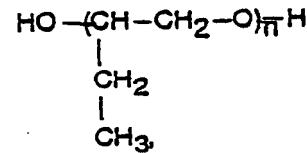
(iii) Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polytetramethylenglykolethern der allgemeinen Formel



mit n = 2—10,

sowie

(iv) Teilestern von Polybutylenglykolen der allgemeinen Formel



mit n = 2—10,

und

c) einem Hydrophobierungsmittel, wobei das Gemisch der Komponenten nach a) und b) stöchiometrisch oder geringfügig von den stöchiometrischen Verhältnissen abweichend verwendet wird und der Zusatz von Hydrophobierungs-

mitteln 2 bis 14 Gewichtsprozent der Beschichtung beträgt.

2. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) ein Epoxidierungsprodukt eines natürlichen ungesättigten Fettes oder Öles ist. 5

3. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) aus Epoxidierungsprodukten besteht, die im Durchschnitt mehr als 1,5 Epoxidgruppen pro Molekül 10 enthalten.

4. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 3, bei denen als Polycarbonsäure für die Herstellung der Komponente b) Maleinsäure verwendet wird.

5. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 3, bei 15 denen als Polycarbonsäure für die Herstellung der Komponente b) Phthalsäure verwendet wird.

6. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 5, bei der als Hydrophobierungsmittel 6 bis 10 Gewichts- 20 prozent von Stearaten zwei-, drei- und vierwertiger Metalle zugesetzt werden.

7. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 5, bei der als Hydrophobierungsmittel 2-8 Gewichts- prozent Siliconöl zugesetzt wird.

8. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 5, bei 25 der als Hydrophobierungsmittel 6 bis 10 Gewichts- prozent Polyethylenwachs zugesetzt wird.

9. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 5, bei 30 der als Hydrophobierungsmittel 6 bis 10 Gewichts- prozent Fischer-Tropsch-Hartparaffin zugesetzt wird.

10. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 5, bei 35 der als Hydrophobierungsmittel 6 bis 10 Gewichts- prozent tierische Wachse zugesetzt werden.

11. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 5, bei 40 der als Hydrophobierungsmittel 6 bis 10 Gewichts- prozent pflanzliche Wachse zugesetzt werden.

12. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 5, bei 45 der als Hydrophobierungsmittel 6 bis 10 Gewichts- prozent Mineralwachse zugesetzt werden.

13. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 5, bei 50 der als Hydrophobierungsmittel 4 bis 10 Gewichts- prozent Polytetrafluorethylenpulver zugesetzt wird.

14. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 5, bei 45 der als Hydrophobierungsmittel 6 bis 12 Gewichts- prozent siliconisierte Kieselsäure zugesetzt wird.

15. Verwendung einer Beschichtungsmasse nach ei- 55 nem der Ansprüche 1 bis 14 zur Beschichtung von textilen Flächengebilden.

50

55

60

65

**- Leerseite -**